# Die -N-Chlorarsine

und

# -N-Arsine der secundären Amine

und über das

# Verhalten der Jodalkyle

gegen die sogen.

## Phosphorigsäureester oder -O-Phosphine.

Richard Kaehne.

Rostock.
CARL HINSTORFFS BUCHDRUCKEREI.
1898.

# Die -N-Chlorarsine

und

# -N-Arsine der secundären Amine

und über das

# Verhalten der Jodalkyle

gegen die sogen.

## Phosphorigsäureester oder -O-Phosphine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

vorgelegt

von

Richard Kaehne

Apotheker

aus Treuenbrietzen. (Prov. Brdbg.)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

*Seinen lieben Eltern*

*in Dankbarkeit*

*gewidmet.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0095

A. Michaelis und seine Schüler haben gezeigt, dass sich die Chloratome im Phosphortrichlorid durch die Reste der secundären Amine ersetzen lassen.

Vermittelst des Piperidins z. B. werden Verbindungen von der Zusammensetzung:

$$C_5H_{10}=N\text{-}P=Cl_2 \text{ und}$$
$$(C_5H_{10}=N)_3\equiv P \text{ erhalten.}$$

Die erste Klasse dieser Körper, welche wir als N-Chlorphosphine der sekundären Amine von der allgemeinen Formel:

$$R_2\text{: N-P: } Cl_2.$$

bezeichnen, werden leicht erhalten, indem man auf zwei Moleküle des Amins ein Molekül Phosphortrichlorid einwirken lässt.

Der Vorgang bei dieser Reaktion entspricht der Gleichung:

$$2R_2.NH. + PCl_3 = R_2.N.P.Cl_2. + R_2.NH;HCl.$$

Die N-Chlorphosphine bilden im allgemeinen an der Luft rauchende, stehend riechende, farblose Flüssigkeiten, die in Wasser untersinken und allmählich von demselben zersetzt werden. Eine Ausnahme hiervon bildet das Diisobutylaminchlorphosphin (i. $C_4H_9)_2=N.-P.=Cl_2$, welches bei gewöhnlicher Temperatur eine Krystallmasse darstellt, die bei 37—38° schmilzt und unter 16 mm. Druck bei 115 bis 117° siedet.

Das Piperidinchlorphosphin $C_5H_{10}.=N.-P.=Cl_2$ bildet eine farblose bei 94—95° unter 10 mm. Druck siedende Flüssigkeit.

Diese Chlorphosphine sind von A. Michaelis und Th. Schalhorn[1] eingehend untersucht worden.

Die zweite anfangs aufgeführte Verbindung:

Das Tripiperidin-N-Phosphin $(C_5H_{10}=N)_3\equiv P$ wurde als das erste aromatische -N-Phosphin von A. Michaelis und K. Luxembourg[2] dargestellt und durch Einwirkung von einem Molekül Phosphortrichlorid auf sechs Moleküle Piperidin als wohl charakterisierte Verbindung erhalten.

Die Reaktion entspricht der Gleichung:

$$PCl_3 + 6\,C_5H_{10}=N\text{-}H. = (C_5H_{10}=N)_3\equiv P + 3\,C_5H_{10}=N\text{-}H;HCl.$$

Das Tripiperidin -N-Phosphin stellt eine weisse bei 36—37° schmelzende Krystallmasse dar.

Auch andere -N-Phosphine sind bekannt z. B. das von A. Michaelis und Grossheim[3] untersuchte Tetrahydrochinolin-N-Phosphin:

$$(C_9H_{10}N.)_3P.$$

Diese N-Phosphine[4], die sich von den wahren Phosphinen dadurch unterscheiden, dass sie den Phosphor nicht direkt an das Alkoholradikal gebunden enthalten, sondern vermittelst -N-, gleichen in ihren sonstigen Eigenschaften den echten Phosphinen vollkommen. So konnte z. B. durch Einwirkung von Alkyljodid auf das Tripiperidin -N-Phosphin leicht die Phosphoniumverbindung $(C_5H_{10}N)_3P.CH_3J$ und aus dieser das Tripiperidinmethyl-N-phosphoniumhydroxyd $(C_5H_{10}N)_3P.CH_3OH$ erhalten werden.

---

[1]) Berichte XXIX, 711.
[2]) Berichte XXVIII, 2205.
[3]) Berichte XXXI, 1038.
[4]) Berichte XXVII, 2557.

Ebenso verhielt sich das Tetrahydrochinolin -N-phosphin.

Bei der Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Piperidin und Tetrahydrochinolin wurden von A. Michaelis und Schlüter[1] das Phenyldipiperidin -N-Phosphin $C_6H_5.P.(N.C_5H_{10})_2$ und das Phenyldi-tetrahydrochinolin-N-Phosphin $C_6H_5.P.(NC_9H_{10})_2$ erhalten.

Die so erhaltenen N-Phosphine zeigten sich bei weitem beständiger als das Tripiperidin-N-Phosphin, denn sie wurden selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht zersetzt. In ihren sonstigen Eigenschaften verhalten sich diese Verbindungen wie die bereits erwähnten N-Phosphine, denn sie addieren Sauerstoff, Schwefel, Alkyliodid.

Von den Homologen des Phosphenylchlorids lassen sich in ähnlicher Weise N-Phosphine des Piperidins und Tetrahydrochinolins erhalten z. B das p-Tolyldipiperidin-N-Phosphin[2] $C_7H_7.P.(N.C_5H_{102})$.

Dieses N-Phosphin verbindet sich sehr leicht mit fast allen Alkyljodiden zu gut krystallisierenden Körpern, die durch Wasser nicht verändert werden.

Ebenso wurden durch Einwirkung von Piperidin auf Monochlorphenylchlorphosphin, Anisyl und Phenetyl-Chlorphosphin leicht N-Phosphine erhalten.[3]

Tertiäre -N-Phosphine der aliphatischen Amine sind bis jetzt noch nicht bekannt, denn bei der direkten Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die sekundären Amine werden immer die primären N-Chlorphosphine von der Zusammensetzung $R_2.=N.-P.=Cl_2$ erhalten und scheint die Einwirkung über diese Körper nicht hinauszugehen.

---

[1]) Berichte XXXI, 1041 u. 1045.

[2]) Michaelis u. Freundlich, Berichte XXXI, 1046.

[3]) C. Roeber, Dissertation. Rostock, 1896.

Durch diese Untersuchungen war also eingehend bewiesen worden, dass im Phosphortrichlorid die Chloratome ganz oder teilweise auch durch stickstoffhaltige Radikale ersetzt werden können und diese N-Phosphine den Charakter der echten Phosphine tragen.

Auf Veranlassung von Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun in der ersten Abteilung meiner Abhandlung Versuche angestellt, ob durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf die sekundären Amine nicht den bereits erwähnten N-Chlorphosphinen und N-Phosphinen analoge Arsenverbindungen zu erhalten wären. Vermittelst des Piperidins z. B.

$C_5H_{10}=N.-As.=Cl_2$. und $(C_5H_{10}=N)_3\equiv As$.

Diese Verbindungen würden als Piperidinchlorarsin und Tripiperidinarsin zu bezeichnen sein. Es ergab sich, dass sich in der That in dieser Weise obige Körper bildeten, doch konnten dieselben mit den entsprechenden Phosphorverbindungen an Beständigkeit nicht verglichen werden, da die Fähigkeit des Arsens sich mit Stickstoff zu verketten im Verhältnis zum Phosphor sehr unbedeutend ist.

Die N-Chlorarsine der sekundären Amine von der allgemeinen Formel: $R_2.=N.-As.=Cl_2$. werden analog den N-Chlorphosphinen $R_2=N.-P.=Cl_2$ dargestellt, und zwar durch Einwirkung von 2 Molekülen des sekundären Amins auf ein Molekül Arsentrichlorid.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Formel darstellen:

$$2\,(R_2NH)+AsCl_3=R_2=N-As=Cl_2+R_2NH;HCl.$$

Sie stellten mit Ausnahme des Diisobutylaminchlorarsins $(iC_4H_9)_2=N.-As.=Cl_2$, welches eine weisse Krystallmasse bildet, farblose, ölige, leicht braun werdende Flüssigkeiten dar, die im luftverdünnten Raum sich unzersetzt destillieren lassen.

Wenn auch diese Verbindungen bei weitem beständiger waren als die tertiären-N-Arsine, so zersetzten sich dieselben durch die Feuchtigkeit der Luft, schneller durch Wasser, worin sie unter Wärmeentwicklung untersinken, leicht in $As_2O_3$, HCl. und $R_2NH, HCl$.

Die tertiäre Verbindung $As(N.C_5H_{10})_3$, die durch Einwirkung von einem Molekül Arsentrichlorid auf sechs Moleküle Piperidin erhalten wurde, war so leicht zersetzlich, dass bei der wiederholten Darstellung dieser Verbindung dieselbe nur einmal krystallinisch erhalten wurde und hierbei zeigten die Krystalle bei der geringsten Berührung mit der atmosphärischen Luft einen so schnellen Verfall in $As_2O_3$ und $C_5H_{10}.NH$, dass gute Analysen nicht erzielt werden konnten. Auch eine der Phosphoniumverbindung entsprechende Arsoniumverbindung im analysenreinen Zustande zu erhalten, misslang. Es findet auch hier durch die Luft, schneller durch Wasser eine Zersetzung wahrscheinlich wie folgt statt:

$$2(CH_3.J.As[N.C_5H_{10}]_3) + 3H_2O = As_2O_3 + 2CH_3.J + 6C_5H_{10}.NH.$$

Fromm[1] hat in seiner Abhandlung: „Zur Kenntnis der organischen Arsenverbindungen“ viel dazu beigetragen, festzustellen; ob das Arsen fähig wäre, sich mit Stickstoff zu ebenso beständigen Körpern zu vereinigen, wie solche in der Phosphorreihe bekannt sind.

Er erhielt z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf Monophenylarsenchlorür das wenn auch sehr unbeständige Phenylarsenimid $C_6H_5.As=NH$.

$$C_6H_5.AsCl_2 + 3NH_3 = C_6H_5.As=NH. + 2NH_4.Cl.$$

[1]) Inaugural-Dissertation. Rostock, 1896.

Reste der primären und sekundären aliphatischen Amine in das Phenylarsenchlorür an Stelle eines Chloratoms einzuführen und die folgenden Verbindungen:

$$C_6H_5.\text{-}As\begin{cases}NH(C_4H_9)\\Cl\end{cases} \quad \text{u.} \quad C_6H_5\text{-}As\begin{cases}N(C_4H_9)_2\\Cl\end{cases}$$

zu erhalten, gelang Fromm nicht.

Es zeigte sich, dass bei der leichtesten Berührung mit der atmosphärischen Luft unter Bildung von Hydrochlorat des entsprechenden Amins Phenylarsenoxyd entstand. Z. B.

$$C_6H_5As\begin{cases}NH(C_4H_9)\\Cl\end{cases} + H_2O = C_4H_9.NH_2,HCl + C_6H_5.\text{-}As.=O.$$

Ebensowenig konnten bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf salzsaures Anilin und bei derjenigen von Phenylarsenchlorür auf Anilin beständige Produkte erzielt werden.

Ich kann bei den in meiner Arbeit gemachten Beobachtungen der Ansicht von Fromm vollkommen beipflichten, welcher am Schluss seiner Dissertation sagt:

„Wenige Verbindungen von Arsen mit Stickstoff sind isolierbar und auch diese sind äusserst labil, wenn dem Arsen die Möglichkeit geboten wird an Stelle von Stickstoff — Sauerstoff — aufzunehmen."

Ausser den bereits erwähnten -N-Phosphinen sind noch eine Reihe von Verbindungen bekannt, die wir nach A. Michaelis[1] als -O-Phosphine bezeichnen.

Hier ist der Phosphor durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden.

Diese Körper werden durch Wechselwirkung von Phosphortrichlorid auf die Alkohole resp. Phenole erhalten.

---

[1]) Berichte XXVII, 2557.

Williamson[1] berichtet schon 1854 über eine von Railton angegebene Methode zur Darstellung eines phosphorigsauren Äthyloxyds.

Zwölf Jahre später erhielt Menschutkin[2] durch Erwärmen von Phosphortrichlorid auf absolutem Alkohol das Äthylphosphorigsäurechlorür $C_2H_5\text{-}O\text{-}P=Cl_2$., also das erste primäre -O-Chlorphosphin.

Wichelhaus[3] isolierte das erste sekundäre -O-Chlorphosphin und zwar das Diäthylphosphorigsäurechlorid $(C_2H_5.O.)_2=P.\text{-}Cl$.

In eingehender Weise ist dann von E. Noack[4] ferner von Anschütz und Emery[5] die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol untersucht. Es wurden hierbei sämtliche möglichen Verbindungen, am leichtesten aber der neutrale Phosphorigsäuretriphenylester $P\equiv(OC_6H_5)_3$ als klare farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten.

Nach der neuen von A. Michaelis[6] eingeführten Nomenklatur würden wir diese Verbindnng als Triphenol-O-Phosphin und den von Zimmermann und Jähne[7] durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Natriumalkoholat dargestellten Triäthylphosphorigsäureester als Triäthyl-O-Phosphin benennen.

Die alte Bezeichnung als Ester setzt voraus, dass der phosphorigen-Säure die symmetrische Struktur

---

[1]) Annalen 92, 348.
[2]) Annalen 139, 343.
[3]) Annalen Spplbd. 6, 257.
[4]) Annalen 218, 96.
[5]) Annalen 239, 309.
[6]) Berichte XXVII 2557.
[7]) Annalen 175, 10 u. 256, 272.

$P \equiv (HO)_3$ zukomme. Es ist aber von A. Michaelis[1] schon im Jahre 1876 der Beweis für die unsymmetrische Struktur dieser Säure in überzeugender Weise geführt worden.

Nach den Arbeiten von Anschütz und Emery[2] vereinigt sich das Triphenol-O-Phosphin leicht mit Chlor, Sauerstoff und Schwefel. Auch durch Einwirkung von Brom[3] konnte ein Bromadditionsprodukt $Br_2 = P \equiv (OC_6H_5)_3$ erhalten werden. Michaelis[4] hatte gezeigt, dass das Phosphenylchlorobromid $C_6H_5 - P.Cl_2.Br_2$ noch fähig ist, Brom aufzunehmen unter Bildung von $C_6H_5.PCl_2.Br_4$. Diese Verbindung ist aber von $P(OC_6H_5)_3Br_2$ nicht zu erhalten.

Ebenso berichtet Zimmermann[5], dass das Triäthyl-O-Phosphin Sauerstoff aufnimmt und in Phosphorsäureäthylester übergeht.

Die angeführten Resultate liessen es nicht uninteressant erscheinen, auch das Verhalten der Jodalkyle gegen die -O-Phosphine zu erforschen. — Ich habe mich mit dieser Aufgabe im zweiten Teile meiner Abhandlung beschäftigt.[6]

Es hat sich nun gezeigt, dass das Triphenol-O-Phosphin und die entsprechende p. und m. Kresolverbindung im Wasserbade Jodmethyl zu binden vermögen und auf diese Weise eine -O-Phosphoniumverbindung z. B. $(C_6H_5O)_3 \quad P\begin{cases} CH_3 \\ J \end{cases}$ als fester krystallinischer Körper entsteht, der aber leicht veränderlich ist und durch die Feuchtigkeit der Luft,

[1]) Annalen 181, 312.
[2]) Annalen 239, 312.
[3]) Noack, Annalen 218, 100.
[4]) Annalen 181, 300.
[5]) Annalen 175, 15.
[6]) Berichte XXXI, 1048—55.

schneller durch Wasser zerfällt. Beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge wird diese Verbindung sofort zersetzt, indem Jodwasserstoffsäure und Phenol abgespalten werden und der Phenolester der Methylphosphinsäure entsteht.

$$CH_3.-P.\begin{matrix}(OC_6H_5)_2\\(OC_6H_5)\\J\end{matrix} + \begin{matrix}\\H.\\H\end{matrix}\ \begin{matrix}\\\\O.\end{matrix} =$$

$$HJ. + C_6H_5.OH. + CH_3-P.\begin{matrix}O\\(O.C_6H_5.)_2\end{matrix}$$

Ein Triphenoläthyl-O-phosphoniumiodid

$$(C_6H_5O)_3=P\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$$

zu erhalten misslang, doch konnte durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das Triphenol-O-Phosphin ein dickflüssiges Triphenol-benzyl-O-phosphoniumchlorid $(C_6H_5O)_3\ P\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\Cl\end{matrix}$ erhalten werden, welches mit Alkali den festen, schön. krystallisierenden Ester $C_6H_5.CH_2.P\begin{matrix}O\\(OC_6H_5)_2\end{matrix}$ liefert.

Aber nicht nur die von mir dargestellten aromatischen O-Phosphine vereinigen sich mit Jodmethyl und bilden die obigen Spaltungsprodukte, sondern auch das von Jedamski[1] erhaltene Pseudocumenol-O-Phosphin $(C_6H_2[CH_3]_3O)_3.P$ verbindet sich mit Jodmethyl zu der entsprechenden nicht krystallisierten Phosphoniumverbindung, die mit Alkali (NaOH) den festen krystallisierten Methylphosphinsäure-Pseudocumenolester

$$CH_3.P.=O[OC_6H_2(CH_3)_3]_2$$

bildet.

Auch Rocholl[2] hat gezeigt, dass das p-Chlorphenol-O-Phosphin $(Cl.C_6H_4O)_3P$ leicht Jodmethyl

[1]) Berichte XXXI, 1052.

[2]) Berichte XXXI, 1053.

addiert, indem eine feste Krystallmasse entsteht, die mit Natronlauge den flüssigen Methylphosphinsäure-p-chlorphenolester $CH_3—P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown (OC_6H_4Cl)_2\end{matrix}$ liefert.

Nach diesen Untersuchungen ist man wohl beberechtigt, die Reaktion als eine allgemeine zu bezeichnen.

Anders waren nun die Resultate bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die aliphatischen-O-Phosphine und das hier besonders untersuchte vorher bereits erwähnte Triäthyl-O-Phosphin $P(OC_2H_5)_3$. Wenn auch eine Phosphoniumverbindung nicht dargestellt werden konnte, so ergaben die erhaltenen Reaktionsprodukte, dass sich wahrscheinlich zunächst eine solche bildet, die sich aber sogleich weiter in Methylphosphinsäure, Jodäthyl und Äthylen spaltet, entsprechend der Gleichung:

$$(C_2H_5O)_3 \equiv P\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown J\end{matrix} = CH_3.\text{-}P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown (OH)_2\end{matrix} + C_2H_5.J + 2\,\begin{matrix}CH_2 \\ \| \\ CH_2\end{matrix}$$

Es gelang in dieser Weise die Methylphosphinsäure rein und krystallisiert zu erhalten.

# Experimenteller Teil.

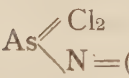
## I- Die N-Chlorarsine und N-Arsine der sekundären Amine.

Die N-Chlorarsine der sekundären Amine entstehen, wie in der Einleitung angeführt, durch Einwirkung von zwei Molekülen des sekundären Amins auf ein Molekül Arsentrichlorid.

Der chemische Vorgang wird durch folgende allgemeine Gleichung veranschaulicht:

$$2(R_2.NH) + As.Cl_3 = R_2N\,As\,Cl_2 + R_2.NH,HCl.$$

### Diäthylaminchlorarsin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden zehn Gramm Diäthylamin aus einem vollständig trocknen, mit Tropfvorrichtung versehenen Scheidetrichter in etwas mehr als die berechnete Menge (13,5 gr.) Arsentrichlorid, welche sich in einem Reagensglase befand, allmählich hinzugetropft. Unter Zischen und lebhafter Erwärmung ging die Reaktion

vor sich, so dass es daher ratsam ist, das Glas durch Eis zu kühlen und der Vorsicht halber, mit einem weiteren Rohre zu umgeben.

Es entstand jetzt eine weisse breiige Masse, die mit einem Glasstabe fortwährend gut durchgearbeit wurde, um das Amin durch die feste Kruste von salzsaurem Salz, das sich an der Oberfläche bildete, zu dem unveränderten Arsentrichlorid gelangen zu lassen.

Nachdem auf diese Weise alles Amin zu dem Arsentrichlorid hinzugetropft war, wurde das erhaltene Produkt nochmals mit einem Glasstabe andauernd durchgerührt bis die Masse von vollständig gleichmässiger Beschaffenheit war. Alsdann wurde dieselbe mit wasserfreiem Äther oder noch besser mit niedrig siedenden wasserfreiem Petroläther möglichst schnell in einen trockenen mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Kolben gespült und zum Absetzen gut verschlossen beiseite gestellt.

Man filtriert alsdann nach mehrstündigem Stehen oder was vorzuziehen ist, man giesst möglichst klar ab und wäscht den Rückstand, der salzsaures Diäthylamin darstellt, mit wasserfreiem Petroläther gut aus.

Die so erhaltene Flüssigkeit, die bei schnellem Arbeiten und unter Benutzung von vollständig trocknen Apparaten nur eine geringe Trübung zeigte, wurde durch Destillation auf dem Wasserbade von dem grössten Teile des Petroläthers befreit. Im Kolben hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Lösung, die der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Bei 12 mm. Druck und einer Temperatur von 85—90° ging das Diäthylaminchlorarsin als farb-

lose ölige Flüssigkeit über, welche in Äther, Benzol, Chloroform löslich, durch die Feuchtigkeit der Luft, schneller durch Wasser unter Wärmeentwicklung im Sinne folgender Gleichung gespalten wurde:

$$2\,As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N=(C_2H_5)_2\end{matrix} + 3H_2O = As_2O_3 + 2HCl + 2(C_2H_5)_2NH,HCl.$$

Die Analyse ergab folgende Daten:

Chlorbestimmung.

0,5884 gr. Substanz ergaben 0,7801 gr. Ag.Cl; entsprechend 0,1923 Cl. oder 32,68 % Cl.

Arsenbestimmug.

0,2431 gr. Substanz ergaben 0,1380 gr. $As_2S_3$; entsprechend 0,0841 As. oder 34,59 % As.

| Berechnet für: | Gefunden |
|---|---|
| $As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N=(C_2H_5)_2\end{matrix}$ | |
| Cl = 32,47 %. | 32,68 %. |
| As = 34,45 %. | 34,59 %. |

Die Ausführung der quantitativen Bestimmungen des Chlors und Arsens erfolgt bei den hierher gehörigen Verbindungen zweckmässig in folgender Weise:

Ein abgewogenes Quantum N-Chlorarsin wurde in einem dickwandigen luftdicht verschliessbaren Gefässe mittelst absolut chlorfreier Natronlauge, die aus reinem Natriumäthylat hergestellt ist, zersetzt. Nach längerem Stehen wurde das Gefäss tüchtig umgeschüttelt, so dass die Lauge wieder klar und die in Freiheit gesetzten Säuren völlig von dieser absorbiert waren. Dann wurde die Lösung verdünnt

und je nach der Bestimmung entweder mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das Chlor als Chlorsilber oder mit Salzsäure angesäuert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen als Schwefelarsen gefällt.

### Dipropylaminchlorarsin.

$$As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N=(C_3H_7)_2\end{matrix}$$

Ebenso wie das Diäthylamin wirkt das Dipropylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Arsentrichlorid ein, indem ein Chloratom des Chlorids durch den Dipropylamin-Rest ersetzt wird, während salzsaures Dipropylamin als Nebenprodukt entsteht.

Die Darstellung ist der vorigen analog und erfolgt die Reaktion im Sinne folgender Gleichung:

$$AsCl_3 + 2\,NH(C_3H_7)_2 = As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N(C_3H_7)_2\end{matrix} + (C_3H_7)_2NH,\,HCl.$$

Das Dipropylaminchlorarsin stellt eine farblose, ölige, später braun werdende Flüssigkeit dar, die im luftverdünnten Raum bei 15 mm. Druck und einer Temperatur von 130—135° siedet.

In den bekannten Lösungsmitteln ist die Verbindung löslich und wird durch die Feuchtigkeit der Luft, schneller durch Wasser, worin sie unter lebhafter Wärmeentwicklung untersinkt wie folgt zersetzt.

$$2\,As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N(C_3H_7)_2\end{matrix} + 3\,H_2O = As_2O_3 + 2\,(C_3H_7)_2NH,HCl. + 2\,HCl.$$

Die Analyse gab für die Formel: $As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N(C_3H_7)_2\end{matrix}$ stimmende Resultate.

I. Chlorbestimmung.

0,3772 gr. Substanz lieferten 0,4356 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,1074 gr. Cl. oder 28,47 % Cl.

II. Chlorbestimmung.

0,6017 gr. Substanz lieferten 0,7043 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,1736 gr. Cl. oder 28,85 % Cl.

Arsenbestimmung.

0,4731 gr. Substanz lieferten 0,2386 gr. $As_2S_3$ entsprechend 0,1454 gr. As. oder 30,73 % As.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $As\begin{matrix}\diagup Cl_2 \\ \diagdown N=(C_3H_7)_2\end{matrix}$ | | |
| | I. | II. |
| Cl = 28,73 %. | 28,47 % | 28,85 %. |
| As = 30,56 %. | 30,73 %. | |

**Diisobutylaminchlorarsin.**

$$As\begin{matrix}\diagup Cl_2 \\ \diagdown N=(iC_4H_9)_2\end{matrix}$$

Das Diisobutylaminchlorarsin erhält man wie die bereits beschriebenen Verbindungen durch Einwirkung von zwei Molekülen Diisobutylamin auf ein Molekül Arsentrichlorid.

$$2(iC_4H_9)_2NH + AsCl_3 = As\begin{matrix}\diagup Cl_2 \\ \diagdown N(iC_4H_9)_2\end{matrix} + NH(iC_4H_9)_2HCl.$$

Zum Unterschied von den vorigen Verbindungen stellt dasselbe eine farblose Krystallmasse dar, die bei 125° unter 15 mm Druck siedet.

Das Analysenresultat stellt sich folgendermassen:

Chlorbestimmung.

0,3459 angewandte Substanz ergaben 0,3650 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,0900 gr. Cl. oder 26,02 % Cl.

Arsenbestimmung.

0,2935 Substanz ergaben 0,1328 gr. $As_2S_3$, entsprechend 0,0809 gr. As. oder 27,56 % As.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| für | $As\begin{matrix}\diagup Cl_2 \\ \diagdown N=(C_4H_9)_2\end{matrix}$ | |
| | Cl = 25,91 %. | 26,02 %. |
| | As = 27,37 %. | 27,56 %. |

Durch Einwirkung von 2 Molekülen Piperidin auf ein Molekül Arsentrichlorid gelangte ich zu der primären Verbindung dem:

**Piperidinchlorarsin**

$$As\begin{matrix}\diagup Cl_2 \\ \diagdown N=(C_5H_{10})\end{matrix}$$

Zwei Moleküle Piperidin (10,0), die zuvor durch Kali getrocknet waren, liess ich aus einem völlig trockenen mit Tropfvorrichtung versehenen Scheidetrichter zu einem Molekül Arsentrichlorid (10,5 gr.), welches sich in einem weiten Kolben befand, hinzutropfen. Die Reaktion war eine sehr lebhafte und musste daher das Arsentrichlorid durch Eis gekühlt werden. Nachdem alles Piperidin hinzugetropft, wurde die erhaltene weisse breiige Masse, die den charakteristischen Geruch nach Piperidin besass, mit einem Glasstab gut durchgearbeitet, bis sie vollständig gleichmässig geworden war. Alsdann wurde das erhaltene Produkt mit

niedrig siedendem wasserfreien Petroläther gut durchgerührt und zum Absetzen in mit Chlorcalcium verschlossenem Kolben einige Stunden beiseite gestellt. Das gebildete salzsaure Piperidin setzte sich gut ab, so dass die ätherische Lösung abgegossen und das Filtrieren vermieden werden konnte. Nach öfterem Ausziehen des Rückstandes durch Petroläther und Wiederholung der beschriebenen Manipulation wurde die ätherische Lösung auf dem Wasserbade vom überschüssigen Petroläther entfernt und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen.

Bei 20 mm. Druck und einer Temperatur von 125—130° ging eine farblose Flüssigkeit über, die das Piperidinchlorarsin darstellte.

Der chemische Vorgang bei dieser Reaktion war im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

$$2\,C_5H_{10}.NH. + AsCl_3 = As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N=C_5H_{10}\end{matrix} + C_5H_{10}.NH,HCl.$$

Das Piperidinchlorarsin stellte eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Geruch des Piperidins dar, welche in Alkohol, Chloroform, Äther löslich ist. Durch die Feuchtigkeit der Luft, schneller durch Wasser wird die Verbindung wie folgt zersetzt:

$$2\,As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N=C_5H_{10}\end{matrix} + 3\,H_2O = As_2O_3 + 2\,C_5H_{10}NH,HCl.$$

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Chlorbestimmung.

0,1460 Substanz ergab 0,1812 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,0447 Cl. oder 30,62 % Cl.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $As\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown N=(C_5H_{10})\end{matrix}$ | |
| Cl. = 30,77 %. | 30,62 %. |

**Tripiperidin-N-Arsin.**

$$As\begin{cases} N = C_5H_{10}. \\ N = C_5H_{10}. \\ N = C_5H_{10}. \end{cases}$$

Zur Bildung der tertiären Verbindung sind zunächst auf ein Molekül Arsentrichlorid drei Moleküle Piperidin erforderlich; die dabei gebildeten drei Moleküle Salzsäure verbinden sich aber sofort mit drei Molekülen Piperidin zu salzsaurem Salz. Es sind daher mindestens ein Molekül Arsentrichlorid und sechs Moleküle Piperidin anzuwenden, um ein Molekül $As(N.C_5H_{10})_3$ zu erhalten.

$$AsCl_3 + 3\,C_5H_{10}NH = As(NC_5H_{10})_3 + 3\,HCl.$$
$$3\,HCl + 3\,C_5H_{10}NH = 3\,(C_5H_{10}NH;HCl.)$$

Aus einem mit Tropfvorrichtung versehenen gut ausgetrockneten Scheidetrichter liess ich 10 gr. Arsentrichlorid allmählich zu 28 gr. Piperidin hinzutropfen. Zweckmässig ist es, da die Reaktion ziemlich heftig verläuft, das Piperidin durch Eis zu kühlen und ein Gefäss mit weiter Öffnung resp. Oberfläche zu nehmen, damit das Arsentrichlorid immer unverändertes Piperidin vorfindet. Die Ausbeute wird wesentlich vergrössert, wenn man die Einwirkung langsam verlaufen lässt und das entstandene Reaktionsgemisch, das sich oben mit einer festen Kruste von salzsaurem Piperidin überzieht, ständig mit einem Glasstab gut durcharbeitet.

Das so erhaltene Produkt stellte eine grauweisse, zähe Masse von starkem Geruch nach Piperidin dar. Dieselbe wurde mit wasserfreiem Petroläther gleichmässig verrührt und in mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenem Kolben zum Absetzen beiseite gestellt. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich der Inhalt des Kolbens in zwei Teile gesondert, der untere enthielt salzsaures Piperidin, die obere ätherische Lösung,

von schwach gelber Farbe, musste das N-Arsin enthalten.

Nun wurde klar abgegossen und der Rückstand mit Petroläther nochmals durchgerührt und wie bereits angeführt behandelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden der Destillation unterworfen und aus dem Wasserbade der Petroläther abdestilliert. Die im Kolben zurückbleibende gelb gefärbte Flüssigkeit war nicht mehr im Vakuum unzersetzt destillierbar. Es war daher die Hauptaufgabe, die Reste von Petroläther, Arsentrichlorid und unveränderten Piperidin, zu entfernen. Dies geschah durch Erhitzen im luftverdünnten Raum, da die letzten Spuren obiger Verunreinigungen nur schwer zu beseitigen waren.

Im Kolben hinterblieb eine gelbgefärbte, syrupartige Flüssigkeit von starkem Piperidin-Geruch, die gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich war, in Wasser untersank und durch dasselbe in Piperidin und arsenige Säure zersetzt wurden.

Das so erhaltene Tripiperidin-N-Arsin durch Kältemischung zur Krystallisation zu bringen misslang, doch erhielt ich bei der oft wiederholten Darstellung unter peinlichstem Ausschluss von Feuchtigkeit nach langem Stehen in mit Chlorcalcium-Rohre verschlossenen Kolben völlig durchsichtige lange Krystalle, die aus der Mutterlauge auskrystallisierten.

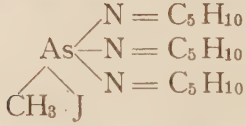
Die Krystalle, von der Mutterlauge nach Möglichkeit entfernt, durch wasserentziehende Mittel zu trocknen, scheiterten. So wurden z. B. Thonplatten, die vorher durch Phosphorpentoxyd gut ausgetrocknet waren, mit den Krystallen belegt und über Phosphorpentoxyd in den Exsikkator gebracht. Schon nach kurzer Zeit zeigte sich ein Verfall derselben in ein weisses amorphes Pulver, das bei näherer Untersuchung sich als arsenige Säure erwies.

Um wenigstens von den Krystallen eine Arsenbestimmung zu machen, wurde der Fraktionskolben zerschlagen und versucht, nach schnellem Abtupfen mit Fliesspapier einige Krystalle in völlig trockene mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Wägegläschen zu bringen. Die meisten Krystalle zerflossen zu einer dicken syrupartigen gelblichen Flüssigkeit, die beste Probe wurde zur Untersuchung benutzt und lieferte bei Bestimmung des Arsens als Schwefelarsen folgendes Resultat.

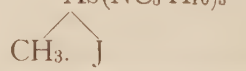
0,0810 gr. Substanz ergab 0,0312 $As_2S_3$, entsprechend 0,0190 As. oder 23,45 % As.

| Berechnet: | Gefunden; |
|---|---|
| für $As(N.C_5H_{10})_3$: | |
| 22,93 % As. | 23,45 % As. |

**Tripiperidinmethyl-N-Arsoniumiodid.**



Es gelang nicht, diese Verbindung in reinem Zustand zu erhalten. Um zu derselben zu gelangen, liess ich Jodmethyl zu der gelbgefärbten oben beschriebenen syrupartigen Flüssigkeit, welche wesentlich die Verbindung $As(NC_5H_{10})_3$ enthielt, hinzutropfen. Unter lebhafter Reaktion und starker Erwärmung schied sich eine gelblich weisse klein krystallinische Masse ab, die von der Zusammensetzung



sein konnte. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und mit wasserfreiem Petroläther tüchtig nachgewaschen, um das in Ueberschuss angewandte Jodmethyl zu entfernen.

Die erhaltene auf Thonplatten getrocknete Verbindung wurde qualitativ auf Jod und Arsen geprüft. Dieselben waren in reichlicher Menge vorhanden; so dass auf die gesuchte Verbindung geschlossen werden konnte.

Da das weissliche Pulver in allen Lösungsmitteln leicht löslich war, versuchte ich dasselbe in wenig Wasser zu lösen, mit Alkohol zu verdünnen und mit Äther auszufällen. Die Manipulation wurde öfter wiederholt und ein fast weisses klein krystallinisches Pulver erhalten.

Die quantitativen Jodbestimmungen ergaben nur annähernde Resultate und zwar wurden dabei folgende Beobachtungen gemacht. Die ursprüngliche nur mit wasserfreiem Petroläther nachgewaschene Verbindung ergab nur einen geringen Prozentsatz zu viel Jod, der aber bei öfterem Umkrystallisieren ständig zunahm, zuletzt konnte durch die qualitative Prüfung überhaupt kein Arsen mehr nachgewiesen werden. Es war also eine vollständige Spaltung des Reaktionsproduktes eingetreten. Ich schritt daher zur nochmaligen Darstellung und wandte die berechnete Menge Jodmethyl an, verdünnte auch, um die Heftigkeit der Reaktion herabzusetzen die ursprüngliche Lösung des Tripiperidin-N-Arsins mit wasserfreiem Äther. Die Verbindung schied sich ebenso ab und wurde wie bereits angeführt behandelt. Bei dem Umkrystallisieren beobachtete ich nun, dass sich bei der Lösung in Wasser feine Flitterchen abschieden, die sich beim Erwärmen wieder lösten. Dieser Versuch mit einer grösseren Menge angestellt ergab, dass der Rückstand der abfiltrierten Flüssigkeit Arsen und zwar Arsentrioxyd enthielt, das nach den üblichen Methoden entweder durch Sublimation oder nach dem Auflösen und

Ansäuren mit Salzsäure durch $H_2S$. als $As_2S_3$ gefällt, als solches nachgewiesen wurde. Der Arsengehalt nahm also nach jedesmaligem Umkrystallisieren ab, der Jodgehalt zu, was sich auch durch die ständig ausgeführten Jodbestimmungen ergab.

Danach ist es wahrscheinlich, dass ursprünglich eine Arsoniumbase vorlag, die aber durch Wasser wahrscheinlich nach folgender Formel zersetzt wurde.

$$2\,As(N.C_5H_{10})_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 2\,CH_3.J. + 6\,C_5H_{10}NH.$$

Aus dem Jodmethyl und Piperidin entstand dann jodwasserstoffsaures Piperidin und das Jodmethylat des Methylpiperidins.

# II. Ueber das Verhalten der Jodalkyle

gegen die sogen.

# Phosphorigsäureester oder O-Phosphine.

---

### Triphenolmethyl-O-phosphoniumiodid.

$$(C_6H_5O)_3P<\begin{matrix}CH_3.\\J.\end{matrix}$$

Ein Molekül (13 gr.) Triphenol-O-Phosphin, das nach der Methode von Anschütz und Emery[1] dargestellt war, wurde mit einem Molekül (8 gr.) Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr zwölf Stunden im Wasserbade erhitzt. Um bei dem Zuschmelzen der Röhre eine Ausscheidung von Jod zu verhüten, wurde hier wie auch bei den folgenden Versuchen das Gemisch längere Zeit in einer Kältemischung abgekühlt.

Nach dem Erhitzen im Wasserbade hatte die anfangs schwach gelb gefärbte Flüssigkeit eine dunkel braune Färbung und eine syrupartige Konsistenz angenommen. Das erhaltene Produkt unterschied sich auch wesentlich dadurch, dass es nicht wie vor dem Erwärmen in wasserfreiem Äther löslich war, sondern darin zu Boden sank; es musste daher eine Einwirkung stattgefunden haben.

Da ich annahm, dass die braune Farbe nur von ausgeschiedenem Jod herrührte, so versuchte ich dasselbe durch Schütteln mit Quecksilber zu ent-

---

[1]) Annalen 218,96; 239,309.

fernen. Es wurde zwar die Phosphoniumverbindung so fast weiss, doch gelang es mir nicht dieselbe vollständig frei von Quecksilberjodid zu erhalten Die Methode musste daher zur Reinigung verworfen werden.

Ein anderer Versuch, das ausgeschiedene Jod durch verdünnte Natronlauge zu entfernen, hatte auch keinen Erfolg, denn hierbei trat die in der Einleitung bereits erwähnte interessante Spaltung des Jodmethyl-Additionsproduktes ein.

Am zweckmässigsten war es, die braune syrupartige Verbindung im Scheidetrichter wiederholt mit absolut wasser und alkoholfreiem Äther auszuschütteln. Die Verbindung sank darin unter, der Äther nahm eine braunrote Färbung an, und es konnte in der ätherischen Lösung Jod in reichlicher Menge nachgewiesen werden. Das Ausschütteln wurde öfter wiederholt, so dass der Äther nur noch schwach gefärbt war. Hierbei wurde die immer konsistenter werdende Flüssigkeit allmählich krystallinisch, doch waren die erhaltenen Krystalle ausserordentlich hygroskopisch, so dass sie an der Luft bald zu einem braun gefärbten Öle zerflossen.

Um eine Jodbestimmung auszuführen, wurde in folgender Weise verfahren:

Ein Teil der krystallinischen Verbindung wurde möglichst schnell in ein mit Glasstöpsel versehenes Wägeglas gebracht und hierin nochmals mit Äther ausgeschüttelt, dann ersterer abgegossen und sofort mit einem Chlorcalcium Rohr verschlossen, das andrerseits mit einem Vakuum verbunden war. Zuletzt wurde das Rohr mit der Substanz noch auf dem Wasserbade im Vakuum längere Zeit erhitzt, um jede Spur von anhaftendem Äther zu entfernen. Die so getrocknete Substanz wurde gewogen in

Alkohol gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Jod mit Silbernitrat als Jodsilber gefällt.

Eine Jodbestimmung ergab alsdann, dass ein Molekül Jodmethyl addiert war

0,5900 gr. Substanz ergaben 0,3019 gr. Jodsilber, entsprechend 0,1629 gr. Jod oder 27,61% Jod.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $(C_6H_5O)_3PCH_3.J$ | |
| 28,01% J. | 27,61% J. |

Bei der zweiten Darstellung dieser Verbindung wurde das Gemisch achtundvierzig Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt war von dickflüssiger brauner Beschaffenheit und erstarrte in einer Kältemischung fast vollständig. Nach dem Ausschütteln mit Äther war diesmal die Verbindung fast farblos, in der Röhre konnte man feine weisse Nadeln erkennen, die aber an der Luft bald zu einem braunen Öl zerflossen. Auf gut ausgetrockneten Thonplatten im evakuierten Exsikkator die Verbindung zu trocknen, gelang nicht.

Die Jodbestimmung ergab wieder auf obige Formel stimmende Zahlen:

I. Jodbestimmung.

0,7780 gr. Substanz ergaben 0,4001 gr. Jodsilber, entsprechend 0,2158 gr. Jod oder 24,74% Jod.

II. Jodbestimmung.

0,6002 gr. Substanz ergaben 0,3100 gr. Jodsilber, entsprechend 0,1672 gr. Jod. oder 27,86% Jod.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 28,01% J. | 27,74% 27,86%. |

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich in der That das Triphenol-O-Phosphin mit Jod-

methyl zu einer O-Phosphoniumverbindung vereinigt. Der Schmelzpunkt derselben lag, so gut er bei der leicht veränderlichen Natur der Verbindung bestimmt werden konnte, bei 70—75°.

Wie bereits kurz erwähnt, hatte ich den Versuch gemacht, aus dem Jodmethyladditionsprodukt das ausgeschiedene Jod durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge zu entfernen. Dies hatte aber keinen Erfolg, da hierbei die Verbindung vollständig gespalten wurde. Es schied sich nämlich ein farbloses Öl aus, das keine Reaktion auf Jod mehr gab. In der überstehenden wässrigen alkalischen Lösung wurde neben Jodnatrium nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Hinzufügen von Bromwasser ein weisser Niederschlag erhalten, der als Tribromphenol erkannt wurde; es waren demnach beim Schütteln mit Natronlauge Jodnatrium und Phenolnatrium in Lösung gegangen. Um nun das abgeschiedene farblose Öl näher zu untersuchen, wurden grössere Mengen der Phosphoniumverbindung nach der angegebenen Methode dargestellt. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die dickflüssige Verbindung direkt im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge andauernd durchgeschüttelt; es entstand eine milchige Flüssigkeit, in der sich bald ein farbloses Öl abschied, welches mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit frisch geglühtem kohlensauren Kali getrocknet und der grösste Teil des Äthers durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt. Der Rückstand wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei sublimierten feine Nadeln in den kälteren Teil der Vorlage, die sich später als reines Phenol erwiesen; es war also nicht genügend Natronlauge beim Ausschütteln vorhanden gewesen. Die übrige Verbindung ging bei 11 mm. Druck und

einer Temperatur von 190—195° als klare farblose Flüssigkeit über.

Dieselbe ergab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

0,2660 gr. angewandter Substanz lieferten 0,6185 gr. Kohlensäure und 0,1425 gr. Wasser; entsprechend einem Gehalte von 63,41% C. und 5,95% H.

Da der Kohlenstoff-Gehalt, wahrscheinlich durch anhaftende Spuren von Phenol ein zu hoher war, so wurde die erhaltene Flüssigkeit nochmals im Vakuum destilliert, wobei zwischen 187 und 190° unter 10 mm. Druck eine farblose Flüssigkeit überging, die bei der Analyse auf die Formel $C_{13}H_{13}PO_3$ stimmende Zahlen gab.

I. Verbrennung.

0,2514 gr. angewandte Substanz ergaben 0,5775 gr. Kohlensäure und 0,1233 gr. Wasser; entsprechend einem Gehalte von 62,64% C. und 5,44% H.

II. Verbrennung.

0,2071 gr. angewandte Substanz ergaben 0,4777 gr. Kohlensäure und 0,0994 gr. Wasser, entsprechend einem Gehalte von 62,90 % C. und 5,33% H.

Bezüglich der Phosphorbestimmung ist zu bemerken, dass dieselbe zuerst nach der gewöhnlichen Methode durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° ausgeführt wurde. Beim Versetzen der Lösung mit Magnesia-Gemisch entstand überhaupt keine Fällung. Ein stärkeres Erhitzen auf 250° zwölf Stunden hatte folgendes Resultat:

0,3087 gr. Substanz lieferten 0,0486 gr. Magnesiumpyrophosphat. Umgerechnet auf % = 4,40% P. Demnach schien sich die Annahme, dass ein Ester der Methylphosphinsäure entstanden wäre, zu be-

stätigen, denn A. W. Hofmann[1] hatte schon festgestellt, dass bei diesen Verbindungen der Phosphor nach den gewöhnlichen Methoden nicht vollständig abzuspalten sei.

Ich führte daher die Phosphorbestimmung durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrome nach der Methode von „Brügelmann“ aus, womit es gelang, die Gesamtmenge des Phosphors zu bestimmen.

Hiernach lieferten 0,4460 gr. Substanz 0,1994 g. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0557 g. P. oder 12,49% P.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{13}H_{13}PO_3$ | |
| C = 62,90% | 62,64%; 62,90% |
| H = 5,24 „ | 5,44 „ 5,33 „ |
| P = 12,50 „ | 12,49 „ |

Die so im Vakuum fraktionierte Flüssigkeit reducierte nicht mehr eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid, wodurch sie sich wesentlich von dem Triphenol-O-Phosphin unterschied. Durch alkoholisches Kali wurde dieselbe in Phenol und Methylphosphinsäure gespalten, welch' letztere in Form ihres Silbersalzes isoliert wurde.

Danach lag der Phenolester der Methylphosphinsäure vor:

$$C_{13}H_{13}PO_3 = CH_3.PO(OC_6H_5)_2,$$

der aus der Phosphoniumverbindung nach der Gleichung;

$$\begin{matrix} CH_3 \\ (OC_6H_5)_2 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} OC_6H_5 \\ J \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} =$$

$$NaJ + C_6H_5ONa + H_2O + CH_3 - P\!<\!\begin{matrix} O \\ (OC_6H_5)_2 \end{matrix}$$

gebildet war.

[1]) Berichte V, 104.

Der Phenolester der Methylphosphinsäure, der nach dieser Methode leicht erhalten werden kann, ist, wie schon angegeben, zunächst eine klare farblose spez. schwere Flüssigkeit, die stark lichtbrechende Eigenschaften besitzt und in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform löslich ist. Den Ester durch Kältemischung zur Krystallisation zu bringen, gelang nicht; doch wurden nach mehreren Monaten bei der inzwischen eingetretenen Winterkälte an den Wandungen des Glases kleine Krystalle sichtbar und nun krystallisierte beim Umschütteln des Gefässes der ganze Inhalt desselben zu einer farblosen Krystallmasse. Dieselbe schmolz nach dem Abpressen auf der Thonplatte bei 36—37° und zeigte genau dieselbe Zusammensetzung wie oben. Der Ester ist also ein fester Körper, der, einmal geschmolzen, nur langsam wieder erstarrt.

Trägt man den Ester in rauchende Salpetersäure ein, so erwärmt sich das Gemisch ziemlich heftig und schien demnach eine Nitrierung desselben stattgefunden zu haben. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und die untersinkende ölige, später fest werdende Masse mit Wasser so lange gewaschen, bis alle Salpetersäure entfernt war. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurden die erhaltenen Krystallnadeln durch Glühen mit Kalk qualitativ auf Posphor geprüft, derselbe konnte aber nicht mehr nachgewiesen werden. Die Verbindung war vielmehr wie durch alkoholisches Kali verseift, indem Methylphosphinsäure und Dinitrophenol, welch' letzteres durch den Schmelzpunkt 114° nachgewiesen wurde, gebildet worden war.

Den Ester zu bromieren, sowohl durch direkte Einwirkung von Brom als auch durch Eisessig und Brom misslang.

**Triphenoläthyl-O-phosphoniumiodid.**

$$(C_6H_5O)_3P<^{C_2H_5}_{J}$$

Ein Molekül (15 g.) Triphenol-O-Phosphin wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge (9 g.) Jodäthyl acht Tage lang im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das gefärbte Reaktionsgemisch sank teilweise im alkoholfreien Äther unter, doch ging bei dem wiederholten Ausschütteln mit demselben der grösste Teil des erhaltenen Produktes in Lösung, auch wurde der Rückstand nicht fest, sondern blieb als braune ölige Masse zurück.

Ein Versuch, die erhaltene Verbindung nicht mit Äther auszuschütteln, sondern direkt mit Natronlauge zu spalten und nach der bei dem Triphenolmethyl-O-phosphoniumiodid aufgeführten Methode das erhaltene Öl zu fraktionieren, misslang, da stets Flüssigkeiten erhalten wurden, die, wenn auch schwach, doch noch alkoholische Quecksilberchlorid Lösung reducierten.

Ich erhitzte daher zwölf Stunden im Schiessofen auf 100°, und da die Resultate noch nicht befriedigend waren zwölf Stunden auf 110°. Das Gemisch hatte eine dunkel rotbraune Färbung und den Geruch nach Phosphinen angenommen. Ferner hatte sich eine geringe Menge eines roten Pulvers abgeschieden, das sich als amorpher Phosphor erwies.

Wenn auch ein in Äther unlösliches Öl entstand, so erstarrte dasselbe nicht krystallinisch.

Die Zersetzung mit Natronlauge gab bei der Destillation im Vakuum eine Fraktion, die ziemlich konstant bei 11 mm. Druck und einer Temperatur von 198—200° überging; doch reducierte auch dieses farblose ölige Produkt, wenn auch nur sehr wenig alkoholische Quecksilberchlorid Lösung.

Reiner Äthylphosphinsäurephenolester ist demnach nach dieser Methode nicht zu erhalten.

Unter Anwendung von Benzylchlorid auf das Triphenol-O-Phosphin erhielt ich dagegen das

**Triphenol-benzyl-O-phosphoniumchlorid.**

$$(C_6H_5O)_3P<\begin{matrix}CH_2.C_6H_5.\\Cl.\end{matrix}$$

Gleiche Moleküle Benzylchlorid (6,5 g.) und Triphenol-O-Phosphin (15 g) wurden zuerst im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade längere Zeit erhitzt, doch da bei dieser Temperatur eine Einwirkung nicht stattfand, im Schiessofen. Bei einer Temperatur von 100—150° C. fand auch hier keine Addition statt, bei 160° nahm das Produkt eine rötliche Färbung an und sank in Äther teilweise zu Boden. Nun wurde auf 170° erhitzt, der Inhalt der Röhre war von dunkel rotbrauner Färbung, jedoch war auch hier die Addition des Benzylchlorids noch keine vollständige.

Nachdem ich noch vierundzwanzig Stunden die Temperatur auf 175° im Schiessofen gesteigert hatte, nahm das Produkt beim Abkühlen eine syrupartige Konsistenz an und war in Äther nur zum Teil löslich. Durch Ausschütteln mit demselben entstand eine dicke gelbliche Flüssigkeit, die auch nach längerer Zeit nicht krystallinisch erstarrte und deswegen auch nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte. Das Verhalten derselben zeigte jedoch, dass ein Benzyl-O-Phosphoniumchlorid vorlag. Das Triphenol-benzyl-O-phosphoniumchlorid zeigte nun gegen Natronlauge dasselbe Verhalten wie das Triphenolmethyl-O-phosphoniumiodid, d. h. es bildete sich Chlornatrium, Phenolnatrium und Benzylphosphinsäurephenolester.

Zur Darstellung des Esters wurde das Benzylchloridadditionsprodukt im Scheidetrichter andauernd mit verdünnter Natronlauge geschüttelt.

Es entstand eine weisse milchige Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit in zwei Teile sonderte und zwar in eine wässrige alkalische und in eine ölige, die sich am Boden befand. In der wässrigen Flüssigkeit wurde neben Chlornatrium nach dem Ansäuern mit Salzsäure Phenol frei gemacht, das nach den üblichen Methoden als solches erkannt wurde. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Destillation auf dem Wasserbade vom grössten Teil des Lösungsmittels befreit. Der Rückstand sollte analog der vorigen Verbindung der Destillation im Vakuum unterworfen werden. Hierbei erstarrte das ölige Produkt nach Entfernung der anhaftenden Verunreinigungen zu einer weissen Krystallmasse, welche zur Reinigung aus heissem Petroläther umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich vollständig chlorfrei.

Die Analyse ergab auf die Formel $C_{19}H_{17}PO_3$ stimmende Zahlen:

Verbrennung.

0,1305 g. Substanz lieferten 0,3366 g. Kohlensäure und 0,0630 g. Wasser: entsprechend einem Gehalte von 70,34% C. und 5,36% H.

Phosphorbestimmung.

Dieselbe wurde durch Glühen mit Calciumoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt.

0,2980 g. Substanz ergaben 0,1030 g. Magnesiumpyrophosphat; entsprechend einem Gehalte von 0,0287 g. Phosphor. Umgerechnet auf % = 9,63% P.

| Berechnet: für $C_{19}H_{17}PO_3$. | Gefunden: |
|---|---|
| C = 70,37% | 70,34% |
| H = 5,25 „ | 5,36 „ |
| P = 9,57 „ | 9,63 „ |
| O = 14,81 „ | 14,67 „ |
| 100,00% | 100,00% |

$$C_{19}H_{17}PO_3 = C_6H_5 . CH_2 . PO . (OC_6H_5)_2$$

Die Spaltung des Triphenol-benzyl-O-phosphoniumchlorids war demnach nach folgender Gleichung erfolgt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2. \\ (C_6H_5O)_2 \end{matrix} \Big\rangle P \Big\langle \begin{matrix} (OC_6H_5) & Na \\ Cl & + Na \end{matrix} \; O \; \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \Big\rangle =$$

$$H_2O + C_6H_5ONa + Na.Cl +$$

$$C_6H_5.CH_2.P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown (OC_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Der Phenolester der Benzylphosphinsäure, der nach dieser Methode leicht erhalten werden kann, stellt, wie schon angegeben, kleine weisse Krystalle dar, die bei 60° schmelzen und in Äther, Benzol und Alkohol leicht löslich sind.

## Tri-p-Kresol-O-Phosphin.

$$P \begin{cases} O . C_6H_4 . CH_3. \\ O . C_6H_4 . CH_3. \\ O . C_6H_4 . CH_3. \end{cases}$$

Zur Darstellung des Tri-p-Kresol-O-Phosphins brauchte ich dieselbe Methode, die von Anschütz[1] und Emery[2] für das Triphenol-O-Phosphin angewendet worden war.

---

[1]) Annalen 218,96.

[2]) Annalen 239,309.

Es wurden danach drei Moleküle Para-Kresol mit einem Molekül Phosphortrichlorid in Wechselwirkung gebracht. Die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Para-Kresol verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$3\,(C_6H_4.CH_3.OH) + PCl_3 = P(O\,C_6H_4.CH_3)_3 + 3HCl.$

Gegen Ende der Reaktion wurde das Erhitzen des Gemisches auf 220° gesteigert, wobei gleichzeitig ein starker Strom trockener Kohlensäure durchgeleitet wurde. Die letzte freie Salzsäure wurde auf diese Weise am schnellsten entfernt. Dann wurden die niedrig siedenden, beim Abkühlen fest werdenden Anteile abdestilliert; der zurückbleibende Teil der Destillation im luftverdünnten Raum im Kohlensäure Strome unterworfen. Bei 10 mm. Druck und einer Temperatur von 250—55° C. ging ein chlorfreies Produkt über, das sich bei der Analyse als das gesuchte Tri-p-Kresol-O-Phosphin erwies.

### Phosphorbestimmung.

Die Phosphorbestimmung wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure im Rohre auf 180° C. ausgeführt. 0,3901 gr. Substanz ergaben 0,1253 gr. Magnesium-Pyrophosphat; entsprechend 0,0350 gr. Phosphor. Umgerechnet = 8,97% P.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $P(O.C_6H_4.CH_3.)_3$ | |
| 8,81% P. | 8,97% P. |

Das Tri-p-Kresol-O-Phosphin stellt eine klare farblose, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit dar, welche alkoholische Sublimatlösung schon in der Kälte zu Kalomel reduciert. Durch Wasser, in welches die Verbindung zu Boden sinkt, wird dieselbe nicht sofort zersetzt, doch erfolgt bei längerer Einwirkung schneller beim Kochen eine Zersetzung, die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.CH_3O \\ C_6H_4.CH_3O \\ C_6H_4.CH_3O \end{array} \!\!> P + \begin{array}{l} H.OH. \\ H.OH. \\ H.OH. \end{array} = H_3PO_3 + 3\,C_6H_4.CH_3.OH.$$

Das O-Phosphin ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol löslich und besitzt bei 17° C. ein spezifisches Gewicht von 1,1321.

### Tri-p-Kresolmethyl-O-phosphoniumjodid,

$$(p.CH_3.C_6H_4.O)_3\,P{<}^{CH_3}_{J.}$$

Gleiche Moleküle (15 gr.) Tri-p-Kresol-O-Phosphin und Jodmethyl (6 gr.) wurden zwölf Stunden im zugeschmolzenen Rohr (mit der bereits beim Zuschmelzen des Rohres früher angeführten Vorsicht) im Wasserbade erhitzt. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit hatte sich stark gebräunt und war von syrupartiger Konsistenz. In Kältemischung gestellt erstarrte der Inhalt zu einer festen Gallerte, derselbe schmolz aber wieder bei gewöhnlicher Temperatur. In Äther war das erhaltene Produkt unlöslich, doch konnte nicht wie bei dem Phenolester durch häufiges Ausschütteln mit demselben eine feste Verbindung erhalten werden. Es liess sich deshalb auch hier die Phosphoniumverbindung nicht analysenrein erhalten.

Das Tri-p-Kresolmethyl-O-phosphoniumjodid, welches ein dickflüssiges braun gefärbtes Öl darstellte, wurde im Scheidetrichter nach dem Ausschütteln mit Äther andauernd mit Natronlauge geschüttelt. Es bildete sich bald eine farblose Lösung, in der sich klare Öltropfen zu Boden setzten. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit frisch geglühtem kohlensauren Kali getrocknet. Sodann

wurde der grösste Teil des Äthers durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei zwischen 220—25° C unter 12 mm. Druck eine farblose Flüssigkeit überging. Dieselbe ergab bei der Analyse auf die Formel $C_{15}H_{17}PO_3$ stimmende Zahlen:

0,3775 gr. Substanz ergaben 0,1508 gr. Magnesium-Pyrophosphat; entsprechend 0,0422 gr. Phosphor Umgerechnet auf % = 11,18% P.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 11,23% P. | 11,18. |

Die Phosphorbestimmung wurde nach der Methode von Brügelmann durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Die Substanz reducierte nicht mehr eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid (wie das Tri-p-Kresol-O-Phosphin) und wurde durch alkoholisches Kali in p-Kresol und Methylphosphinsäure gespalten, welch' letztere in Form ihres Silbersalzes isoliert wurde. Danach lag der p-Kresolester der Methylphosphinsäure vor:

$$C_{15}H_{17}PO_3 = CH_3 . P . O . (p . O\, C_6H_4 . CH_3)_3,$$

der aus der Phosphoniumverbindung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ (C_6H_4CH_3 . O)_2 \end{matrix} > P < \begin{matrix} (O.CH_3\, C_6H_4) + Na \\ J \qquad\qquad\qquad Na \end{matrix} \; O \; \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} =$$

$$NaJ + H_2O + C_6H_4(CH_3)(ONa) +$$

$$CH_3\text{-}P \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow (O.CH_3.C_6H_4)_2 \end{matrix}$$

gebildet war.

Der p-Kresolester der Methylphosphinsäure stellt eine klare, farblose, an der Luft gelblich werdende ölige Flüssigkeit dar, welche stark lichtbrechende Eigenschaften besitzt. In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist der Ester leicht löslich.

Bis zum Abschluss der Arbeit konnte die Verbindung nicht krystallinisch erhalten werden, sondern sie zeigte nur eine dickflüssige Konsistenz.

### Tri-m.-Kresol-O-Phosphin.

$P(m.O.C_6H_4.CH_3.)_3$

Die Darstellung dieses O-Phosphins ist der vorigen analog, nur ist zu bemerken, dass hier die Ausbeute fast quantitativ verläuft.

Das Tri-m-Kresol-O-Phosphin bildet eine bei 235—238° unter 7 mm. (bei 240—243° unter 10 mm. bei 250—55° unter 15 mm.) Druck siedende, farblose Flüssigkeit. Dieselbe ist in Alkohol etwas schwerer, dagegen in Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich. Wasser zersetzt den Körper nicht sofort, bei längerer Einwirkung aber und besonders beim Kochen erfolgt Spaltung im Sinne folgender Gleichung:

$$P(m.O.CH_3.C_6H_4)_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3(m.C_6H_4CH_3.OH).$$

Die Analyse — nach Carius im Rohre bei 180° C. ausgeführt — lieferte folgende Zahlen:

0,2986 gr. Substanz ergaben 0,0950 g. Magnesium-Pyrophosphat; entsprechend 0,0265 g. P. Umgerechnet auf % = 8,87% P.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $P(O[CH_3]C_6H_4)_3$ | |
| 8,81% P. | 8,87% P. |

### Tri-m-Kresolmethyl-O-phosphoniumiodid.

$$(m\text{-}C_6H_4[CH_3]O)_3 = P\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

Gleiche Moleküle Jodmethyl und Tri-m-Kresol-O-Phosphin wurden im Rohr unter guter Kühlung

eingeschmolzen und fünf Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Reaktion verläuft sehr glatt und ist das anfangs klare Gemisch nach dieser Zeit dunkelbraun gefärbt. In Kältemischung gestellt erstarrte sofort der ganze Inhalt des Rohres krystallinisch. Die Krystalle waren aber so hygroskopisch, dass sie, sobald dieselben in Berührung mit der atmosphärischen Luft kamen, zu einem braunen Öle zerflossen.

Um die Phosphoniumverbindung zu analysieren, wurde in folgender Weise verfahren. Ein kleiner Anteil der braun gefärbten krystallinischen Substanz wurde in ein gut ausgetrocknetes, mit Glasstöpsel versehenes Wägeglas gebracht und in diesem mit trockenem Äther mehrmals ausgeschüttelt. Der Äther färbte sich braun und es setzte sich ein fast weisses klein krystallinisches Pulver zu Boden. Nachdem der Äther schnell abgegossen, wurde das Glas mit einem Chlorcalcium-Rohr, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung stand, gut verschlossen. Auf diese Weise wurde die meiste Feuchtigkeit entfernt und um jede Spur von Äther zu beseitigen, schliesslich das Wägeglas im Vakuum noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das so erhaltene Produkt wurde sofort in Alkohol gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Jod mit Silbernitrat als Jodsilber gefällt.

Die Analyse ergab, dass in der That ein Molekül Jodmethyl addiert war.

0,2586 Substanz ergaben 0,1213 g. Jodsilber; entsprechend 0,0656 g. Jod. Umgerechnet auf % = 25,37% J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $P(C_6H_4.CH_3.O)_3$ | |
| $CH_3$ J | |
| 25,63% J. | 25,37% J. |

Der übrige Teil der mit Äther gereinigten Phosphoniumverbindung wurde in bekannter Weise mit Natronlauge zersetzt. Der so erhaltene Methylphosphinsäure-m-Kresolester bildet eine klare farblose, bei 200—205° unter 7 mm Druck siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen nur dickölig wurde, ohne krystallinisch zu erstarren.

Die Phosphorbestimmung lieferte auf den Ester stimmende Zahlen.

0,3014 gr. Substanz ergaben 0,1210 gr. Magnesium-Pyrophosphat; entsprechend 0,0338 gr. Phosphor. Umgerechnet auf % = 11,21% P.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $CH_3-P\begin{matrix}O\\(m.O.C_6H_4.CH_3)_2\end{matrix}$ | |
| 11,23% P. | 11,21% P. |

**Tri-m-Kresoläthyl-O-phosphoniumiodid.**

$$(m-C_6H_4[CH_3]O)_3\equiv P\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$$

Da das Tri-m-Kresol-O-Phosphin eine so grosse Reaktionsfähigkeit dem Jodmethyl gegenüber gezeigt hatte, so hoffte ich aus diesem das Jodäthyladditionsprodukt und daraus den Ester der Äthylphosphinsäure zu erhalten.

Eine Einwirkung gleicher Moleküle Jodäthyl und Tri-m-Kresol-O-Phosphin auf dem Wasserbade fand nicht statt, ebenso beim Erhitzen des Gemisches im Schiessofen auf 110°. Bei einer Temperatur von 115°—120° war nach zwölf Stunden eine Reaktion eingetreten. Das anfangs klare Gemisch war rotbraun gefärbt unter geringer Abscheidung einer roten Masse, die sich als amorpher Phosphor erwies.

Da ein Teil des erhaltenen Produktes beim Vermischen mit Äther in demselben zu Boden sank,

so musste eine Addition stattgefunden haben, doch konnte die Verbindung nicht analysenrein erhalten werden.

Bei dem wiederholten Ausschütteln mit Äther löste sich der grösste Teil auf, der zurückbleibende ölige Teil wurde mit Natronlauge in bekannter Weise zersetzt. Das abgeschiedene getrocknete Öl ging bei 6 mm. Druck und 205° C. als klare farblose Flüssigkeit über, doch reducierte die erhaltene Fraktion schon in der Kälte alkoholische Sublimatlösung zu Kalomel. Auch die erneuten Darstellungen hatten denselben Erfolg, so dass der Kresolester der Äthylphosphinsäure nach dieser Methode nicht rein erhalten werden kann.

# Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Triäthyl-O-Phosphin.

Jodäthyl wirkt nach Jaehne[1] auf das Triäthyl-O-Phosphin garnicht ein. Bei 230° wurde vielmehr nur das O-Phosphin für sich zersetzt und zwar nach der früher von Zimmermann[2] aufgestellten Gleichung:

$$4\,P(OC_2H_5)_3 = 3\,H_3PO_3 + PH_3 + 12\,C_2H_4.$$

Die angewandte Menge Jodäthyl wurde durch Destillation zurück erhalten.

Ich hoffte durch weniger starkes Erhitzen und unter Anwendung des bei weitem reaktionsfähigeren Jodmethyl zu wesentlich andern Resultaten zu gelangen.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und des genannten O-Phosphins im Wasserbade erfolgt keine Einwirkung, ebenso nicht als das Gemisch successive auf 110°, 125°, 150°, 175° erhitzt wurde. Bei circ. zwanzigstündigem Erhitzen auf 200° im Schiessofen trat eine geringe Sonderung der Flüssigkeiten in zwei Teile ein.

Die Temperatur wurde sodann noch bis 220° gesteigert, und diese zwölf Stunden beibehalten. Der Rohrinhalt zeigte nun eine deutliche Veränderung, indem sich eine untere helle dünnflüssige und eine obere milchige und syrupartige Schicht gebildet hatte. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein kolossaler Gasdruck bemerkbar, die austretenden Gase entzündeten sich an der, an der Spitze des Rohres stehenden Gasflamme.

---

[1]) Annalen 256,274.

[2]) dito 175,18.

Kurze Zeit in eine Kältemischung gestellt erstarrte der obere milchige Teil zu einer festen weissen krystallinischen Masse; bei einer erneuerten Darstellung nahm der obere Teil sofort nach dem Öffnen der Röhre ein krystallinisches Gefüge an.

Die untere wasserhelle Flüssigkeit wurde von der Krystallmasse getrennt, getrocknet und destilliert. Nachdem eine ganz geringe Menge des Kolbeninhalts bei $44^0$ (S. P. des Jodmethyls) übergegangen war, stieg das Thermometer sofort auf $72^0$ und ging bei dieser Temperatur der ganze Inhalt des Kolbens glatt über. Da nun der Siedepunkt dieser Flüssigkeit mit dem des Äthyliodids übereinstimmte, so konnte man zu der Annahme kommen, dass die Einwirkung von Jodmethyl auf das Triäthyl-O-Phosphin im Sinne folgender Gleichung stattgefunden hätte.

$$\begin{array}{l} P(OC_2H_5)_3 = CH_3\text{-}P\begin{cases} O \\ (OH)_2 \end{cases} + \\ CH_3 \quad J \qquad\qquad\qquad 2\,C_2H_4 + C_2H_5J. \end{array}$$

Die weisse Krystallmasse zeigte keine bestimmte Krystallform, sie war hygroskopisch, doch nicht zerfliesslich. In Wasser gelöst erteilte sie demselben saure Reaktion, sie löste sich auch leicht in Alkohol, doch wurde aus der alkoholischen Lösung durch Äther nichts ausgefällt.

Auf Zusatz von alkoholischer Sublimatlösung zu den in Alkohol gelösten Krystallen erfolgte eine geringe Reduktion zu $Hg_2Cl_2$; es waren demnach dieselben noch durch anhaftende phosphorige-Säure verunreinigt. Die nähere Untersuchung der Krystalle ergab, dass dieselben ausser der bereits erwähnten phosphorigen-Säure, Phosphorsäure und eine organische Verbindung, wahrscheinlich Methylphosphinsäure, enthielten. Um diese, wenn vorhanden, von den anorganischen Säuren zu trennen, wandte ich eine

von A. W. Hofmann[1] angegebene Methode an. Die ganze Menge der festen Substanz wurde danach in Salpetersäure gelöst und unter Zusatz von rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wodurch alle phosphorige Säure sicher in Phosphorsäure übergeführt wurde. Der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst und mit einem Überschuss von in Wasser aufgeschlemmtem Bleioxyd behandelt. Das Gemisch der gebildeten Bleisalze wurde nun mit einer genügenden Menge von Essigsäure versetzt, welche das überschüssige Bleioxyd und etwa vorhandenes methylphosphinsaures Blei löste, während das phosphorsaure Blei zurückblieb. Es wurde dann das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, und durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser auf dem Wasserbade die Essigsäure entfernt. Jetzt hinterblieb eine reichliche Menge einer weisslichen krystallinischen, wallratähnlichen Masse, die absolut frei von reducierenden Substanzen war. Deutlich ausgebildete Krystalle liessen sich nicht erhalten, wie dies auch schon von A. W. Hofmann[2] angegeben wird.

Durch die wallratähnliche Beschaffenheit des Körpers ist für die Schmelzpunkt-Bestimmung ein langes andauerndes Austrocknen im Vakuum-Exsikkator unbedingt erforderlich. Die Krystalle auf obige Weise getrocknet, zeigten den Schmelzpunkt 100 bis 101°, während der der Methylphosphinsäure nach Hofmann bei 105° liegt.

Die Beschreibung des Körpers stimmte sonst mit derjenigen von Hofmann überein.

Zur Analyse wurde die freie Methylphosphinsäure in das Silbersalz übergeführt, da dasselbe

---

[1]) Berichte V, 105.
[2]) Berichte V, 106.

durch seine Beständigkeit, auch von Hofmann als das geeigneteste anerkannt wurde. Um dasselbe darzustellen, wurde die Säure in Wasser gelöst, genau mit Ammoniak neutralisiert und dann mit Silbernitrat versetzt. Das Salz schied sich dann als weisser Niederschlag aus, dessen Silberbestimmung nach dem Trocknen zu der Formel:

$$CH_3 . P\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown (O . Ag)_2\end{matrix}$$

führte.

Silberbestimmung.

I. 0,1920 gr. Substanz ergaben 0,1765 gr. Chlorsilber; entsprechend 0,1328 gr. Ag. Umgerechnet auf % = 69,17% Ag.

II. 0,1301 gr. Substanz lieferten 0,1198 gr. Chlorsilber; entsprechend 0,0902 gr. Ag. Um gerechnet auf % = 69,41% Ag.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $CH_3$-$P\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown (O\,Ag)_2\end{matrix}$ | |
| 69,62% Ag. | 69,17; 69,41%. |

Nach diesen Untersuchungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in der That Methylphosphinsäure vorlag.

Bei dem Erhitzen des Triäthyl-O-Phosphins mit Jodmethyl hatte sich also ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas (wahrscheinlich Äthylen) Jodäthyl und Methylphosphinsäure gebildet, neben kleinen Mengen phosphoriger Säure und Phosphorsäure, die augenscheinlich sekundär erzeugt waren.

Danach ist es am wahrscheinlichsten, dass zuerst eine O-Phosphoniumverbindung entstanden war und

sich diese unter Bildung der angegebenen Substanzen zersetzt hatte:

$$(C_2H_5 . O)_3 \equiv P<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} = CH_3 - P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\!\diagdown (OH)_2\end{matrix} + C_2H_5J + 2\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}$$

Diese Reaktion kann man zur Darstellung der sonst schwer zu erhaltenden Methylphosphinsäure benutzen.

## I. Tabellarische Uebersicht.

# Die -N-Chlor und -N-Phosphine und Arsine der secundären Amine.

| Formel des Körpers. | Aggregatzustand | Siedepunkt. | Luftdruck in mm. |
|---|---|---|---|
| $P\begin{cases}Cl_2\\N=(C_2H_5)_2.\end{cases}$ | flüssig. | 72—75°. | 14. |
| $As\begin{cases}Cl_2\\N=(C_2H_5)_2.\end{cases}$ | flüssig. | 85—90°. | 12. |
| $P\begin{cases}Cl_2\\N=(C_3H_7)_2\end{cases}$ | flüssig. | 95°. | 11. |
| $As\begin{cases}Cl_2\\N=(C_3H_7)_2\end{cases}$ | flüssig. | 130—135°. | 15. |
| $P\begin{cases}Cl_2\\N=(i\,C_4H_9)_2\end{cases}$ | fest. Sm. P 37—38° | 115—117°. | 16. |
| $As\begin{cases}Cl_2\\N=(i\,C_4H_9)_2\end{cases}$ | fest. | 125°. | 15. |
| $P\begin{cases}Cl_2\\N=(C_5H_{10})\end{cases}$ | flüssig. | 94—95° | 10. |
| $As\begin{cases}Cl_2\\N=(C_5H_{10})\end{cases}$ | flüssig. | 125—130°. | 20. |
| $P(N=C_5H_{10})_3$ | fest. Sm. P 36—37° | Nicht destillierbar! | |
| $As(N=C_5H_{10})_3$ | fest. unbeständig! | | |

## II. Tabellarische Uebersicht.

# -O-Phosphine und Derivate.

$P\equiv(OC_6H_5)_3$
S.-P. 220° bei 11 mm.

$P(OC_6H_5)_3$
$CH_3$ / $J$
hygroskopische Krystalle
(Sm. P. 70—75°).

$CH_3\text{-}P\begin{cases}O\\(OC_6H_5)_2\end{cases}$
Krystalle. Sm.-P. 36—37°.
S.-P. 187—190° bei 10 mm.

$C_2H_5\text{-}P\begin{cases}O\\(OC_6H_5)_2\end{cases}$
S.-P. 189—200° bei 11 mm. ?

$C_6H_5.CH_2\text{-}P\begin{cases}O\\(OC_6H_5)_2\end{cases}$
Krystalle. Sm.-P. 60°.

$P\equiv(p\text{-}O.C_6H_4.CH_3)_3$
S.-P. 250—255° bei 10 mm.

$P\equiv(p.O.C_6H_4.CH_3)_3$
$CH_3$ / $J$
Oel.

$CH_3\text{-}P\begin{cases}O\\(p.O.C_6H_4.CH_3)_2\end{cases}$
S.-P. 220—225° bei 12 mm.

$P\equiv(m\text{-}O.C_6H_4.CH_3)_3$
S.-P. 240—243° bei 10 mm.

$P\equiv(m.O.C_6H_4.CH_3)_3$
$CH_3$ / $J$
Krystalle.

$CH_3\text{-}P\begin{cases}O\\(mO.C_6H_4.CH_3)_2\end{cases}$
S.-P. 200—205° bei 7 mm.

$C_2H_5\text{-}P\begin{cases}O\\(m.OC_6.H_4CH_3)\end{cases}$
S.-P. 205° bei 6 mm. ?

$P\equiv OC_2H_5)_3$
S.-P. 198—192 i. H.-Strom

$P\equiv(OC_2H_5)_3$
$CH_3$ / $J$
zerfällt sofort in:

$CH_3\text{-}P\begin{cases}O\\(OH)_2\end{cases} + C_2H_5.J. + 2\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix}$

Die praktische Ausführung vorliegender Arbeit wurde im Sommer-Semester 1896 und im Winter-Semester 1896/97 im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für das bewiesene Wohlwollen und die beständige gütige Unterstützung durch Ratschläge, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Maasse zu teil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.